ZUR KENNTNISS

EINIGER ABKÖMMLINGE

DES

PARADICHLORBENZOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HEINRICH RÜTGERS

aus Gräfrath (bei Elberfeld).

BASEL

BUCHDRUCKEREI KREIS

1893

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0142

ZUR KENNTNISS

EINIGER ABKÖMMLINGE

DES

PARADICHLORBENZOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HEINRICH RÜTGERS

aus Gräfrath (bei Elberfeld).

BASEL

BUCHDRUCKEREI KREIS

1893

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard für das an der Arbeit gezeigte rege Interesse, sowie Herrn Prof. Nietzki für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meiner Studien stets zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Nach Jungfleisch, J. 1868, 345, verwandelt ein Gemenge rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure das para-Dichlorbenzol nach stundenlangem Kochen in ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen, die sich nur schwierig trennen lassen. Die α-Verbindung siedet bei 312° unter schwacher Zersetzung, spec. Gew. 1,7103 bei 16°, dieselbe ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, in kochendem löst sie sich reichlicher, besonders aber in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Die β-Verbindung, Siedepunkt 318° spec. Gew. 1,6945 bei 16°, ist in kleiner Menge in den weingeistigen Mutterlaugen des vorhergehenden Productes enthalten und wird daraus durch Abdampfen gewonnen. Um es von der α-Modifikation vollständig zu befreien, kühlt man die heisse weingeistige Lösung des

Rückstandes ab, wobei die β-Modifikation sich krystallinisch abscheidet, die α aber ölartig, so dass man sie mit der Mutterlauge abgiessen kann; die Krystalle werden dann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Die α-Verbindung, welche vorzugsweise entsteht, schmilzt bei 104°. Die β-Verbindung indess, schmelzend bei 101°, bildet sich in so geringer Menge, dass sie im weiteren Verlauf der Arbeit keinen nennenswerthen Einfluss ausübte.

Nach A. Engelhardt und O. Latschinoff Z. 1870, 234, zersetzt sich das bei 104° schmelzende Product beim Kochen mit Soda vollständig; beim Erkalten setzen sich in kaltem Wasser schwer lösliche, rothe, warzenförmige Krystalle eines Na. Salzes ab, von der Zusammensetzung $C_6 H_2 Cl (NO)_2 Na O + 3 H_2 O$; das daraus isolirte Dinitrochlorphenol schmilzt bei 80° und ist identisch mit dem von Dubois, von Faust und Saame (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 194) untersuchten, das Silbersalz krystallisirt in glänzenden platten Nadeln von grünlichem Schein.

Das zweite, bei 101° schmelzende Product, giebt mit Soda ein leicht lösliches Na. Salz, aus welchem das Dinitrochlorphenol abgeschieden wurde. Sein Ba. Salz

$C_6 H_2 Cl NO_2)_2 O Ba + 1\frac{1}{2} H_2 O$ krystallisirt in gelben Nadeln, das aus letzterem isolirte Dinitrochlorphenol krystallisirt aus Wasser in, zu Büscheln vereinigten, langen Nadeln und schmilzt bei 70°; das Na. Salz in rothen Nadeln und ist leicht löslich.

Die Versuche zeigen also, dass zwei, den Wasserstoff im Dichlorbenzol vertretende Nitrogruppen nur ein Atom Chlor activ machen. Nach C. Bodewig, Jahresb. 1879, 394, krystallisiren die α- und β-Verbindungen beide in monoklinen Nadeln.

Durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf m. Dinitrophenol erhielt Clemm (Berl. Ber. III 126) dasselbe Dinitrochlorbenzol (1, 2, 4 — Cl in 1), welches Jungfleisch aus Monochlorbenzol erhalten hatte. Indem ersterer aus diesem α-Dinitrochlorbenzol mittelst Kalilauge, wie auch mit alkoholischer Natronlauge zu einem Dinitrophenol gelangte, und durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dinitranilin erhielt, zeigte er die leichte Beweglichkeit des Chloratoms in dieser Verbindung.

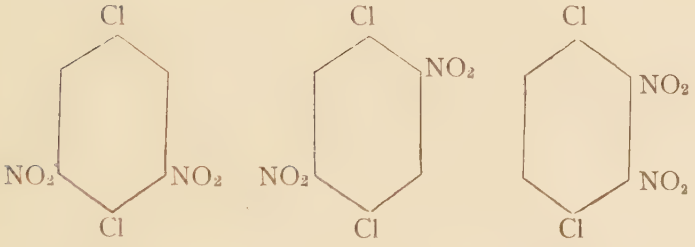
Aehnliche Resultate lieferten die von Engelhardt und Latschinoff (Jahresb. 1870, 521) in dieser Richtung angestellten Versuche, denen sich die umfangreichen Arbeiten Willgerodt's (Berl. Ber. IX, 981 und 1717,

1689, XI, 601) anschliessen. Soweit dieselben sich auf die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Amine beziehen, ist das Ergebniss kurz folgendes:

Die Beweglichkeit des Chloratoms zeigt sich bei der Umsetzung des *α*-Dinitrochlorbenzols mit basischen Aminen, welche schon in der Kälte vor sich geht als eine ausserordentliche, nimmt aber ab in dem Masse wie die basischen Eigenschaften des Amins durch Eintritt negativer Gruppen vermindert werden und kann dann die Umsetzung nur noch bei höherer Temperatur und bei Gegenwart einer dem Prozess unschädlichen Base vorgenommen werden. Das Amin wird in diesen Fällen dinitrophenylirt, indem sich der aus demselben ausscheidende Wasserstoff mit dem Chloratom zu Salzsäure verbindet.

In vorliegender Arbeit habe ich nun auf Veranlassung von R. Nietzki diese Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im Dichlordinitrobenzol nachgewiesen; die Resultate haben gezeigt, dass nur immer dasjenige Chloratom substituirt wird, welches zu den Nitrogruppen in ortho-Stellung steht. Versuche, auch das andere Chloratom zu eliminiren, sind misslungen.

α- und β-para-Dichlordinitrobenzol.



α-Verbindung β-Verbindung

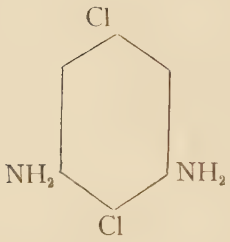
In eine Mischung von 400 gr. rauch. Salpetersäure mit 1000 gr. conc. Schwefelsäure, welche auf dem Wasserbad erwärmt wurde, habe ich rationenweise 100 gr. para-Dichlorbenzol unter tüchtigem Umschütteln eingetragen, das Nitrirungsproduct schwimmt nach kurzer Zeit als leichteres dunkelrothes Oel an der Oberfläche.

Nachdem alles para-Dichlorbenzol zugesetzt ist, wird noch längere Zeit erhitzt und dann das Ganze auf Eis gegossen, wobei sich das Reactionsproduct als gelbe amorphe Masse abscheidet.

Ausbeute quantitativ.

Weiteres hierüber siehe Einleitung.

Diamidodichlorbenzol.



Um Dinitrodichlorbenzol zu reduziren, werden 20 gr. desselben in ein, auf dem Wasserbade erwärmtes, Gemisch von 120 gr. Zinnchlorür und 200 gr. Salzsäure unter Zufügen von überschüssigem Zinn allmählig eingetragen. Nach Beendigung wird filtrirt und Salzsäuregas eingeleitet; es scheidet sich nach einiger Zeit ein gelblich krystallinischer Körper, ein Zinndoppelsalz, aus, dasselbe wird von der Mutterlauge getrennt, in wenig Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt. Durch Fällen mit Ammoniak erhält man alsdann aus dem Filtrat die Base als weissen Niederschlag, oder durch concentrirte Salzsäure das salzsaure Salz in weissen

Krystallen. Die Farbe der Base geht später in's Graue, die des salzsauren Salzes etwas in's Röthliche über. Theilweise reduzirt liefert das Dinitrochlorbenzol ein Dichlornitranilin (Jahresb. 1868, 348). Die Elementaranalyse stimmt auf die Formel:

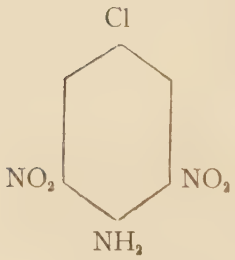
$C_6 H_6 N_2 Cl_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 40,67 %	40,27 %
H. = 3,45 »	3,92 »
N. = 15,81 »	15,87 »
Cl. = 40,11 »	40,56 »

0,1172 gr. Substanz lieferten 0,1732 gr. Kohlensäure, und 0,0422 gr. Wasser, 0,1158 gr. Substanz gaben bei 21° Cels. und 744 mm. Bar. 16,1 ccm Stickstoff.

0,1962 gr. Ag Cl = 0,0478 gr. Cl, 0,1178 gr. Substanz.

Amidodinitrochlorbenzol.



15 gr. Dinitrodichlorbenzol werden mit 100 ccm. alkoholischem Ammoniak in einer verkorkten starkwandigen Flasche während 5—6 Stunden im Dampfbade erhitzt, bis nach dem Erkalten sich hell-gelbbraune Nadeln zeigen, dieselben auf der Tumpe abgesaugt, werden in viel heissem Alkohol gelöst, aus welchem sie nach langsamem Erkalten in schönen goldgelben Nadeln krystallisiren.

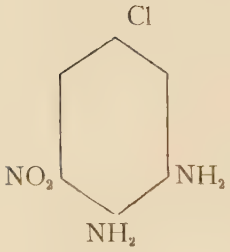
Schmelzpunkt: 146° Cels. Der Formel $C_6 H_4 N_3 Cl O_4$ entsprechend, ergab die Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
C. = 33,10 %	33,45 %
H. = 1,84 »	2,11 »
N. = 19,31 »	19,58 »
Cl. = 16,32 »	16,55 »

0,1325 gr. Substanz lieferten 0,1625 gr. Kohlensäure, 0,1294 gr. Substanz gaben 22,6 ccm. Stickstoff bei 19° Cels. und 732 mm. Barometerstand.

0,0806 gr. Ag. Cl = 0,0199 gr. Cl. 0,1202 Subst.

Diamidonitrochlorbenzol.



Von Amidodinitrochlorbenzol werden 10 gr. in 100 ccm. Alkohol gelöst, darauf 10 gr. Ammoniak zugefügt und unter wenig Erwärmen so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis nichts mehr absorbirt wird. Die gelbe Lösung färbt sich hierbei tief dunkel rothbraun.

Man setzt alsdann Wasser hinzu, worauf sich ein dunkelrother, voluminöser Körper ausscheidet, ein Product partieller Reduction. Dieser wird in Salzsäure gelöst, dann filtrirt um den Schwefel zu entfernen und mit Ammoniak wieder gefällt. Umkrystallisirt aus Alkohol konstatirte ich den Schmelzpunkt bei 167° Cels.

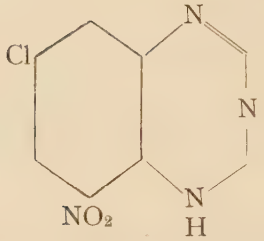
Die Formel berechnete sich: $C_6 H_6 N_3 O_2 Cl$. der folgenden Analyse gemäss:

Berechnet:	Gefunden:
C. = 38,80 %	38,67 %
H. = 3,20 »	3,36 »
N. = 22,40	22,25 »
Cl. = 18,93 »	19,08 »

0,1042 gr. Substanz lieferten 0,1480 gr. Kohlensäure und 0,0321 gr. Wasser. 0,1060 gr. Substanz gaben bei 18° Cels. und 742 mm. Barometer 20,5 cmm. Stickstoff.

0,0911 gr. Ag Cl = 0,0225 gr. Cl, 0,1180 gr. Substanz.

Nitrochlorbenzolazimid.



Phenylendiamine unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Während die beim para-Phenylendiamin gebildete Diazoverbindung als solche beständig ist, wirkt die des meta-Phenylendiamins auf ein weiteres Molekül des letzteren ein, unter Bildung eines Azokörpers des Triamidoazobenzols.

Ganz anders verhalten sich die ortho-Diamine gegen salpetrige Säure. Man nimmt zwar auch hier an, dass sich zunächst eine Diazoverbindung bildet, jedoch wird aus dem Säurerest der Diazogruppe und einem Wasserstoffatom der in Orthostellung stehenden Amidogruppe die Säure zurückgebildet, und es entsteht nun ein Körper,

welcher 3 Stickstoffatome enthält, die, fortlaufend aneinander gebunden, mit 2 Kernkohlenstoffatomen zu einem fünfgliedrigen Ring zusammentreten.

Diese Klasse von Verbindungen werden Azimide genannt, dieselben haben in ihren Eigenschaften weder mit den Diazokörpern noch mit den Azokörpern etwas gemein.

Da ich jetzt annahm, dass im Dinitrodichlorbenzol dasjenige Chloratom durch NH_2 ersetzt worden sei, welches zu den Nitrogruppen in Ortho-Stellung stand, so musste ich ferner durch partielle Reduction des Amidodinitrochlorbenzols mit Schwefelwasserstoff ein Orthodiamin erhalten haben; gelangte ich nun durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diamidonitrochlorbenzol zu einem Azimid, so war dadurch die Richtigkeit dieser Annahmen bewiesen, und in der That entstand ein solches.

Zu seiner Darstellung verdünnte ich die Lösung des salzsauren Diamidonitrochlorbenzols mit Wasser und gab etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsauren Natriums hinzu. Es scheidet sich ein gelb-bräunlicher Körper aus, derselbe wird behufs Reinigung in wenig Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt, dann aus Alkohol, dem man etwas Thierkohle zugesetzt hat, umkrystallisirt, aus welchem er in blassgelben kleinen Krystallen erhalten wird. Schmelzpunkt 244°.

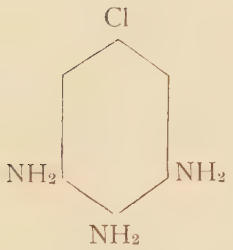
Die Substanz besitzt nach den Analysenzahlen die Formel: $C_6 H_3 N_4 O_2 Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 36,27 %	36,04 %
H. = 1,52 »	1,95 »
N. = 28,21 »	27,83 »
Cl. = 17,88 »	17,71 »

0,0716 gr. Substanz lieferten 0,0946 gr. Kohlensäure und 0,0128 gr. Wasser. 0,0863 gr. Substanz gaben bei 20° Cels. und 747 mm. Barometer 21 ccm. Stickstoff.

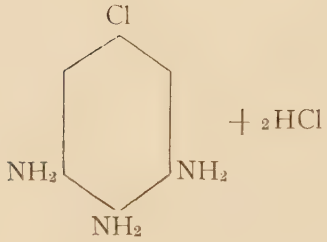
0,0863 gr. Ag Cl = 0,0214 gr. Cl 0,1208 gr. Substanz.

Triamidochlorbenzol.



Dinitroamidochlorbenzol wird mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von überschüssigem Zinn unter fleissigem Umrühren (vortheilhaft unter Zufügen von etwas Alkohol) bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbad reduzirt. Sodann wird filtrirt und Salzsäuregas eingeleitet, wodurch sich nach einiger Zeit ein grauweisser Krystallbrei ausscheidet, derselbe in Wasser gelöst, liefert auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak die Base in farblosen Nadeln, welche sich aber an der Luft alsbald oxydiren, indem die Farbe erst gelb, dann braun bis schwarzbraun wird. Schmelzpunkt 91 ° Cels.

Salzsaures Triamidochlorbenzol.



Statt der Base, welche sich wegen ihrer leichten Oxydation nicht gut zur Elementaranalyse eignet, ist das salzsaure Salz zu diesem Zwecke verwandt worden.

Die durch Reduction des Dinitroamidochlorbenzols nach Einleiten von Salzsäuregas, erhaltene Krystallmasse, wird, nachdem sie in möglichst wenig Wasser gelöst ist, mit concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sich das salzsaure Salz in schönen weissen Kryställchen ausscheidet, dasselbe wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über gebranntem Kalk getrocknet.

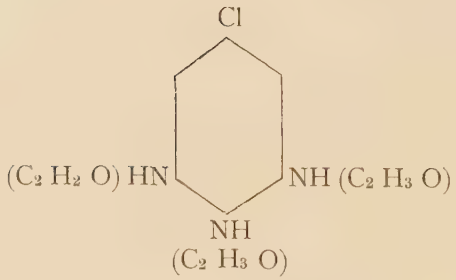
Die Analyse zeigt, dass das Salz ein zweisäuriges ist, sie stimmt auf die Formel: $C_6 H_{10} N_3 Cl_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 31,23 %	30,99 %
H. = 4,35 »	4,57 »
N. = 18,22 »	18,56 »
Cl. = 46,20 »	46,52 »

0,1181 gr. Substanz lieferten 0,1343 gr. Kohlensäure und 0,0488 gr. Wasser. 0,0896 gr. Substanz gaben 14,6 ccm. Stickstoff bei 24° Cels. und 750 mm. Barometerstand.

0,1902 gr. Ag Cl = 0,0469 gr. Cl 0,1008 gr. Substanz.

Triacetyltriamidochlorbenzol.



Behandelt man salzsaures Triamidochlorbenzol mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium, so erwärmt sich das Gemisch schon bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend, hierauf erhitzt man noch kurze Zeit auf freiem Feuer. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem man dasselbe in grauweissen Krystallen erhält, welche den Schmelzpunkt 249° zeigen.

Gemäss der Analyse ist der Acetyl-Rest 3 mal eingetreten, sie stimmt auf die Formel: $C_{12}\ H_{14}\ N_3\ O_3\ Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 50,79 %	50,36 %
H. = 4,93 »	5,11 »
N. = 14,81 »	14,82 »
Cl. = 12,16 »	12,32 »

0,1094 gr. Substanz lieferten 0,2022 gr. Kohlensäure und 0,0508 gr. Wasser.

0,1006 gr. Substanz gaben bei 16° Cels. und 732,5 Barometer, 14 ccm. Stickstoff.

0,0684 gr. Ag Cl = 0,0169 gr. Cl 0,1371 gr. Substanz.

Einsäuriges Pikrat des Triamidochlorbenzols.

$C_6 H_8 N_3 Cl \cdot C_6 H_3 N_3 O_7$

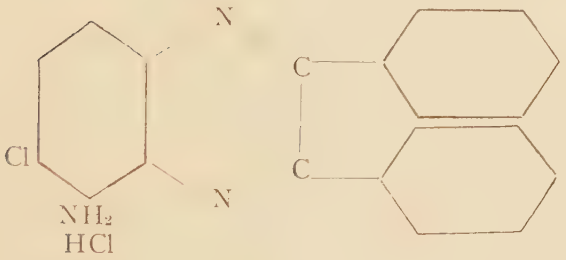
Löst man salzsaures Triamidochlorbenzol in Alkohol, fügt eine concentrirte warme Lösung von Pikrinsäure hinzu und kocht einige Zeit, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in dicken Krystallen aus, welche in heissem Wasser gelöst, daraus in langen, weichen dunkelbraunen Nadeln erhalten werden; Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 195° Cels.

Die Elementaranalyse wies auf ein einsäuriges Pikrat hin, und lieferte folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
C. = 37,25 %	36,82 %
H. = 2,84 »	3,42 »
N. = 21,73 »	22,41 »
Cl. = 9,18 »	9,51 »

0,1051 gr. Substanz lieferten 0,1402 gr. Kohlensäure und 0,0328 gr. Wasser. 0,1134 gr. Substanz gaben bei 16° Cels. und 738 mm. Barometerstand 21,8 ccm. Stickstoff. 0,1377 gr. Substanz = 0,0531 gr. Ag Cl = 0,0131 Cl.

Amidochlordiphenylchinoxalinchlorhydrat.



Durch Einwirkung vor O-Diaminen auf O-Diketone erhält man Körper, welche die Gruppe $<\overset{N}{\underset{N}{}}>$ enthalten. Es treten hier die Sauerstoffatome des O-Diketons mit den zwei Wasserstoffatomen des O-Diamins unter Bildung von Wasser aus, wie es durch das nachfolgende Schema ausgedrückt wird:

$$R\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \mid \begin{matrix}O=C-R\\O=C-R\end{matrix} = R\begin{matrix}-N=C-R\\-N=C-R\end{matrix} + H_2O$$

Der einfachste Repräsentant dieser Klasse ist das von O. Hinsberg entdeckte Chinoxalin, welches bei der Einwirkung von Glyoxal auf O-Phenylendiamin entsteht.

Dieser Körper ist die Stammsubstanz einer ganzen Reihe von Verbindungen, welche alle die Gruppe $<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>$ in Endstellung enthalten, und welche auf Vorschlag von O. Hinsberg mit dem allgemeinen Namen «Chinoxaline» bezeichnet werden. In diesem wird durch die Azingruppe ein neuer sechsgliedriger Ring gebildet.

Um einen solchen Körper darzustellen, löste ich salzsaures Triamidochlorbenzol in Wasser, setzte eine alkoholische Lösung von molekularer Menge Benzil zu und kochte einige Zeit auf dem Wasserbad. Die Mischung färbte sich dunkel und das Amidochlordiphenylchinoxalinchlorhydrat fiel bald darauf in goldglänzenden Blättchen aus. In Alkohol, aus welchem der Körper in orangegelben Blättchen rein erhalten wird, ist derselbe schwer löslich. Schmelzpunkt 215 °.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorhydrat mit intensiv rother Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser in gelb umschlägt.

Giesst man die heisse alkoholische Lösung des Chlorhydrats zu einer ebenfalls heissen verdünnten Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich die freie Base in hellgelben Nädelchen aus.

Die Analyse des Chlorhydrats ergab folgende Zahlen:

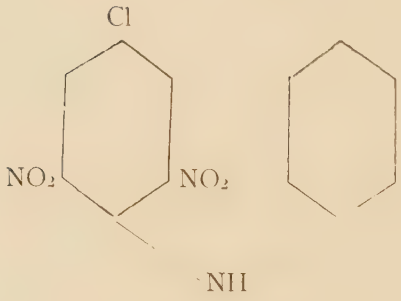
Berechnet:	Gefunden:
C. = 65,21 %	65,38 %
H. = 4,07 »	4,18 »
N. = 11,41 »	11,62 »
Cl. = 19,29 »	19,02 »

0,1170 gr. Substanz lieferten 0,2808 gr. Kohlensäure und 0,0446 gr. Wasser.

0,1392 gr. Substanz gaben 14,1 ccm. Stickstoff, bei 20° Cels. und 740 mm. Barometerstand.

0,1183 gr. Subst. = 0,0910 gr. Ag Cl = 0,0225 gr. Cl.

Dinitrochlordiphenylamin.



Dinitrodichlorbenzol wird mit der entsprechenden Menge Anilin einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, durch Zusatz von Alkohol nach dem Erkalten, fällt alsdann das Condensationsproduct in kleinen orange-rothen Krystallen aus. Um überschüssiges Anilin zu entfernen, wäscht man dieselben mit Wasser und Alkohol; Zwecks weiterer Reinigung krystallisirt man aus heissem Alkohol um.

Schmelzpunkt 133 °.

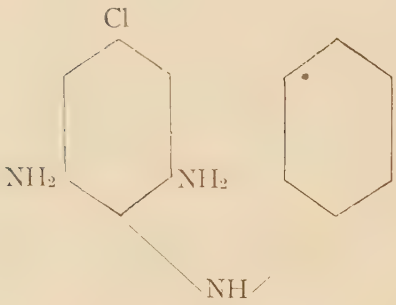
Berechnet:	Gefunden:
C. = 49,06 %	49,04 %
H. = 2,72 »	3,05 »
N. = 14,31 »	14,13 »
Cl. = 12,10 »	12,44 »

0,1470 gr. Substanz lieferten 0,2644 gr. Kohlensäure und 0,0411 gr. Wasser.

0,1441 gr. Substanz gaben bei 20° Cels. und 735 mm. Barometerstand 18 ccm. Stickstoff.

0,1422 gr. Substanz = 0,0718 gr. Ag Cl = 0,0177 gr. Cl.

Diamidochlordiphenylamin.



Um aus dem, im Vorhergehenden erhaltenen Körper, das Diamin zu erhalten, werden 20 gr. Eisenspähne und 2 gr. rauchende Salzsäure (mit 10 Theilen Wasser verdünnt) in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt, in das Gemisch trägt man unter Umrühren 8 gr. Dinitrochlordiphenylamin in kleinen Portionen ein.

Die Substanz entfärbt sich schell, zum Schlusse wird erst noch auf dem Wasserbad, dann auf freiem Feuer erhitzt, während man das verdampfende Wasser ersetzt. Hierauf giesst man das Gemisch in eine grössere Schale, neutralisirt mit $Na_2 CO_3$ Lösung (auf 2 HCl,

1 Na_2 CO_3) verdünnt mit Wasser und kocht auf. Beim Filtriren scheidet sich das Reductionsproduct gelblich krystallinisch aus, durch Krystallisation aus Alkohol erhält man den Körper in glänzenden gelbbraunen Blättchen, welche bei 171° schmelzen.

Die Elementaranalyse bestätigte die Formel: C_{12} H_{12} N_3 Cl. denn:

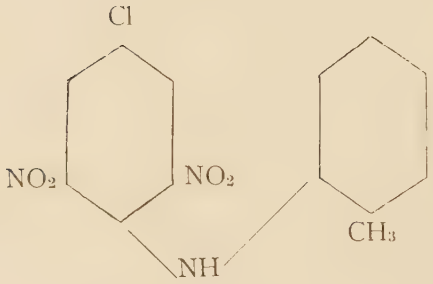
Berechnet:	Gefunden:
C. = 61,67 %	61,46 %
H. = 5,14 »	5,43 »
N. = 17,98 »	17,61 »
Cl. = 15,20 »	15,57 »

0,1008 gr. Substanz lieferten 0,2303 gr. Kohlensäure und 0,0497 gr. Wasser.

0,1011 gr. Substanz gaben 15,5 ccm. Stickstoff bei 18° Cels. und 741 mm. Barometerstand.

0,1310 gr. Substanz = 0,0821 gr. Ag Cl = 0,0204 gr. Cl.

Dinitrochlorphenylorthotoluylamin.



Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man o-Toluidin in kleinem Ueberschuss mit Dinitrodichlorbenzol in möglichst concentrirter Alkoholischer Lösung, lässt man dann erkalten, so fällt das Reactionsproduct als rothe Krystallmasse nieder. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich und wird daraus durch Umkrystallisiren rein erhalten. Schöne hellrothe Nadeln. Schmelzpunkt 173° Cels.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

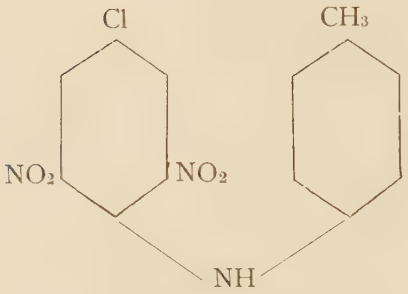
Berechnet:	Gefunden:
C. = 50,73 %	50,70 %
H. = 3,25 »	3,43 »
N. = 13,66 »	13,96 »
Cl. = 11,54 »	11,61 »

0,1335 gr. Substanz lieferten 0,2482 gr. Kohlensäure und 0,0421 gr. Wasser.

0,1396 gr. Substanz gaben bei 17° Cels. und 733 mm. Barometerstand 17,1 ccm. Stickstoff.

0,0904 gr. Substanz = 0,0425 gr. Ag Cl = 0,0105 gr. Cl.

Dinitrochlorphenylparatoluylamin.



In analoger Weise wie man das Condensationsproduct mit o-Toluidin erhält, wird auch dasjenige des p-Toluidin's dargestellt, durch Einwirkung dieses Körpers auf Dinitrochlorbenzol in molekularen Mengen.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in derben rothen Krystallen von dunklerer Nüance als beim entsprechenden Product mit o-Toluidin.

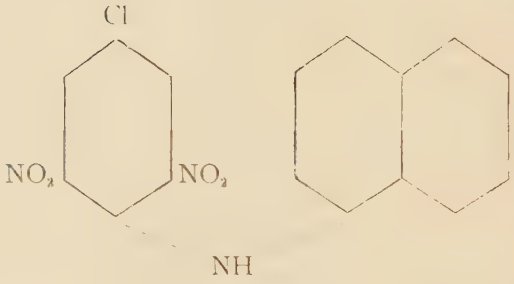
Schmelzpunkt 181° Cels.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 50,73 %	50,80 %
H. = 3,25 »	3,50 »
N. = 13,66 »	13,75 »

0,0998 gr. Substanz lieferten 0,1862 gr. Kohlensäure und 0,0322 gr. Wasser.

0,1180 gr. Substanz gaben 14,20 ccm. Stickstoff bei 19° Cels. und 740 mm. Barometerstand.

Dinitrochlorphenyl-α-Naphtylamin.



Dinitrodichlorbenzol und α-Naphtylamin werden nach Zusatz von entwässertem essigsaurem Natrium mit wenig Alkohol auf dem Wasserbad einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das sich beim Abkühlen ausscheidende Product wird mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen und durch öfteres krystallisiren gereinigt.

Kleine rothbraune Krystalle schmelzend bei 183° Cels. Die Analyse stimmt auf die Formel:

$$C_{16}\ H_{10}\ N_3\ O_4\ Cl.$$

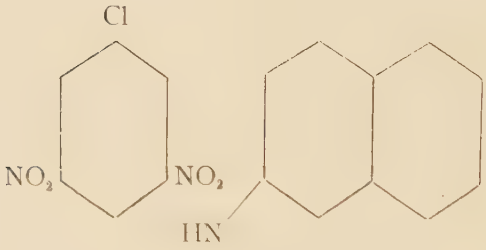
Berechnet:	Gefunden:
C. = 55,89 %	55,88 %
H. = 2,91 »	3,03 »
N. = 12,22 »	12,34 »
Cl. = 10,33 »	10,57 »

0,1088 gr. Subst. lieferten 0,2231 gr. Kohlensäure und 0,0302 gr. Wasser.

0,1323 gr. Subst. gaben 14,2 ccm. Stickstoff bei 18° Cels., und 742 mm. Barometerstand.

0,1428 gr. Subst. = 0,0614 gr. Ag Cl = 0,0151 gr. Cl.

Dinitrochlorphenyl-β-Naphtylamin.



In eben derselben Weite reagirt das β-Naphtylamin mit grosser Leichtigkeit auf Dinitrodichlorbenzol. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich das Condensationsproduct beim Erkalten der Lösung in schönen rothen Krystallen aus. Umkrystallisirt aus Alkohol zeigt der Körper dunkelrothe Nüance und einen Schmelzpunkt bei 202° Cels.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

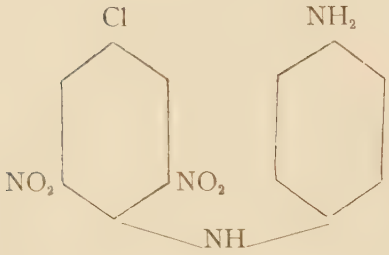
Berechnet:	Gefunden:
C. = 55,89 %	55,43 %
H. = 2,91 »	3,20
N. = 12,22 »	12,54
Cl. = 10,33 »	10,05

0,1151 gr. Substanz lieferten 0,2341 gr. Kohlensäure und 0,0338 gr. Wasser.

0,1367 gr. Substanz gaben 15,0 ccm. Stickstoff bei 19° Cels. und 740 mm. Barometerstand.

0,1402 gr. Substanz = 0,0573 gr. Ag Cl = 0,0141 gr. Cl.

Dinitrochlordiphenylendiamin.



10 gr. Dinitrodichlorbenzol werden mit 4,5 gr. p-Phenylendiamin und 2 gr. entwässertem, essigsaurem Natrium mit wenig Alkohol während 3—4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, es scheidet sich ein schwarzgefärbter Körper aus, derselbe wird von der Mutterlauge getrennt und wiederholt mit heissem Wasser behandelt, um überschüssiges p-Phenylendiamin zu entfernen, dann löst man denselben in viel heissem Alkohol, aus welchem man ihn bei langsamem Verdunsten in bronzefarbigen braunschwarzen Blättchen erhält.

Schmelzpunkt 178° Cels. Die alkoholische Lösung

giebt mit Eisenchlorid eine anfangs dunkelgrüne, später braunrothe Färbung.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 46,67 %	46,67 %
H. = 2,92 »	3,08 »
N. = 18,15 »	18,37 »
Cl. = 11,51 »	11,80 »

0,1112 gr. Substanz lieferten 0,1904 gr. Kohlensäure und 0,0307 gr. Wasser.

0,1091 gr. Substanz gaben bei 18° Cels. u. 743 mm. Barometerstand 17,4 ccm. Stickstoff.

0,1398 gr. Subst. = 0,0671 gr. Ag Cl = 0,0165 gr. Cl.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Reduction von Dinitrodichlorbenzol mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure erhält man ein Diamidodichlorbenzol.

2. Dinitrodichlorbenzol, mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° erhitzt, liefert ein Amidodinitrochlorbenzol. Mit Kalilauge behandelt, wird das Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht.

3. Aus dem Amidodinitrochlorbenzol erhält man durch partielle Reduction mit Schwefelwasserstoff das ortho-Diamidonitrochlorbenzol.

4. Das salzsaure Salz dieses Körpers reagirt mit salpetriger Säure unter Bildung eines Nitrochlorbenzolazimid's.

5. Reduzirt man Amidodinitrochlorbenzol, so resultirt das Triamidochlorbenzol, ein unbeständiger, sich schnell oxydirender Körper.

6. Das salzsaure Salz desselben erwies sich nach der Analyse als ein zweisäuriges, wahrscheinlich verliert es 1 H Cl durch Trocknen im Exsiccator.

7. Essigsäure-Anhydrid und entwässertes essigsaures Natrium wirken darauf ein unter Bildung eines Acetylderivats.

8. Pikrinsäure bildet mit dem salzsauren Triamidodichlorbenzol ein in braunen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

9. Salzsaures Triamidochlorbenzol mit Benzil in alkoholischer Lösung kochen, liefert ein Amidochlordiphenylchinoxalinchlorhydrat. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von verdünntem Ammoniak erhält man daraus die freie Base.

10. Mit Anilin condensirt sich Dinitrodichlorbenzol zu Dinitrochlordiphenylamin.

11. Dieses reduzirt mit Eisen und Salzsäure liefert ein Diamidochlordiphenylamin.

12. o-Toluidin und Dinitrochlorbenzol wirken unter Bildung von Dinitrochlorphenyl-o-Toluylamin, aufeinander ein.

13. Mit para Toluidin erhält man das entsprechende para-Toluylamin.

14. Durch Condensation des Dinitrodichlorbenzol mit α-Naphtylamin resultirt das Dinitrochlorphenyl-α-Naphtylamin.

15. β-Naphtylamin liefert Dinitrochlorphenyl-β-Naphtylamin.

16. Durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf Dinitrodichlorbenzol, erhält man ein Dinitrodichlordiphenylendiamin.